

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-004266

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl. G03G 5/06
G03G 5/05

(21)Application number : 2002-159309

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 31.05.2002

(72)Inventor : SURUGA KAZUYUKI
OKAJI MAKOTO
ODA TATSUJI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor which has a high electrostatic charging potential and high sensitivity and does not vary in various characteristics even when repeatedly used to exhibit stable performance.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor having a photosensitive layer including an electric charge generating substance and a charge transfer substance as constituent components on a conductive base includes a compound having a specified structure as the charge transfer substance and the photosensitive layer contains at least one kind of compound selected out of a hydroquinone compound, a hindered phenol compound, a hindered amine compound, a tocopherol compound and a oxidation inhibitor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Your Ref.: 1114-232
Our Ref. : 62145/04R00859/US

Partial English Translation of JP-A 2004-4266

Part A (Page 2)

[Claim 1]

An electrophotographic photoreceptor having an conductive substrate and a photosensitive layer which is provided on the conductive substrate directly or with an intervention of an undercoat layer, the photosensitive layer containing at least a charge generating substance and a charge transporting substance as constituents, wherein the charge transporting substance includes a compound represented by the following general formula (1) and the photosensitive layer includes at least one compound selected from a hydroquinone compound, a hindered phenol compound, a hindered amine compound, a tocopherol compound, and a phosphorus antioxidant.

Your Ref.: 1114-232
Our Ref. : 62145/04R00859/US

Part B (Page 4)

[0013]

[A problem to be solved by the invention]

An object of the invention is to provide an electrophotographic photoreceptor having a high charge potential and high sensitivity, which can exhibit a stable performance without a change of various characteristics even when repeatedly used.

Part C (Page 19)

[0041]

A form of the photoreceptor is various, and a photoreceptor in any form can be used. For example, there are a single-layer-type photoreceptor provided with a photosensitive layer composed of a charge generating substance, a charge transporting substance and film-forming binder resin on a conductive substrate, and a laminated-layer-type photoreceptor provided with a charge generating layer composed of a charge generating substance and binder resin, and a charge transporting layer composed

Your Ref.: 1114-232
Our Ref. : 62145/04R00859/US

of a charge transporting substance and binder resin, on a conductive substrate. It would make no difference whether the charge generating layer or the charge transporting layer is put as an upper layer. It is also possible to dispose, when needed, an undercoat layer between the conductive substrate and the photosensitive layer, an overcoat layer on a surface of the photoreceptor, and in the case of the laminated-layer-type photoreceptor, an intermediate layer between the charge generating layer and the charge transporting layer. As a substrate for producing a photoreceptor by using a compound according to the invention, used are a metallic drum, a metallic plate, a paper treated a conductive process, a substrate of a plastic film in a sheet form, a drum form, a belt form and the like.

[0042]

The film-forming binder resin used for forming a photosensitive layer on these substrates includes various kinds according to fields of application. For example, in an application as a copying photoreceptor, the film-forming binder resin includes polystyrene resin, polyvinyl acetal resin, polyvinyl butyral resin, polysulfone resin, polycarbonate resin, vinyl acetate and crotonic acid

Your Ref.: 1114-232
Our Ref. : 62145/04R00859/US

copolymer resin, polyester resin, polyphenylene oxide resin, polyarilate resin, alkyd resin, acrylic resin, methacrylic resin, and phenoxy resin. Of these resins, the polystyrene resin, the polyvinyl acetal resin, the polyvinyl butyral resin, the polycarbonate resin, the polyester resin and the polyarilate resin have advantageous potential characteristics as a photoreceptor. In Addition, these resins may be used alone or as a copolymer by mixture of one or more than two kinds. The amount of these binder resin to be added in the charge transporting substance is preferably in a range of 20 to 1000% by mass, more preferably 50 to 500% by mass.

[0043]

In the case of the laminated-layer-type photoreceptor, these resins contained in the charge generating layer are preferably in a range of 10 to 500% by mass, more preferably, 50 to 150% by mass with respect to the charge generating substance. When a percentage of the resin is too high, charge generation efficiency decreases. When a percentage of the resin is too low, problems are caused in forming films. In addition, these resins contained in the charge transporting layer are preferably in a range of 20 to 1000% by mass, more

Your Ref.: 1114-232
Our Ref. : 62145/04R00859/US

preferably 50 to 500% by mass with respect to the charge transporting substance. When a percentage of the resin is too high, sensitivity decreases. When a percentage of the resin is too low, deterioration of repetition characteristics and defects of films will be possibly led.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-4266

(P2004-4266A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.⁷

G03G 5/06

G03G 5/05

F1

G03G 5/06 313

G03G 5/05 104B

テーマコード(参考)

2H068

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2002-159309(P2002-159309)

(22) 出願日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 駿河 和行

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 岡地 誠

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 織田 達司

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA16 AA20 BA05 BA12 BA13

BA60

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】帯電電位が高く高感度で、繰り返し使用しても諸特性が変化せず安定した性能を発揮できる電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質を構成成分として含む感光層を有する電子写真感光体において、電荷輸送物質として特定構造を有する化合物を含み、かつ、感光層にハイドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする電子写真感光体。

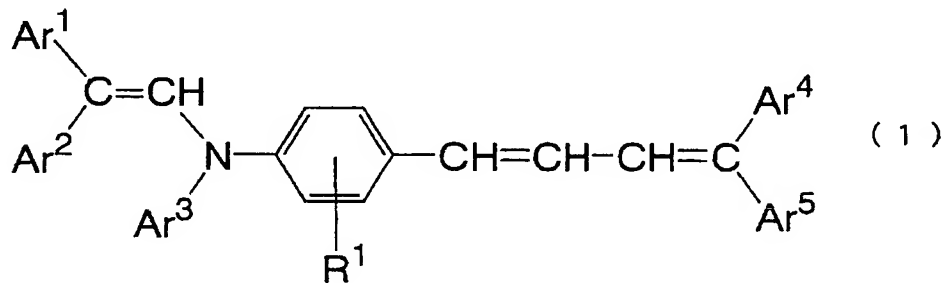
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に直接あるいは下引き層を介して少なくとも電荷発生物質、電荷輸送物質を構成成分として含む感光層を有する電子写真感光体において、電荷輸送物質として下記一般式（１）で示される化合物を含み、かつ、感光層にヒドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



（一般式（１）において、 R^1 は水素原子、アルキル基もしくはハロゲン原子を示す。 $A r^1 \sim A r^5$ はそれぞれ置換基を有していてもよいアリール基もしくは複素環基を示す。

【請求項 2】

導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とを積層してなる積層型感光体において、電荷輸送層に電荷輸送物質として上記一般式（１）で示される化合物を含み、かつ、該電荷輸送層にヒドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】

導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とを積層してなる積層型感光体において、電荷輸送層に電荷輸送物質として上記一般式（１）で示される化合物を含み、かつ、電荷発生層にヒドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは特定の化合物を含み、かつ、ヒドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、電子写真方式の利用は複写機分野に限らず印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルム等の従来では写真技術が使われていた分野へ広がり、またレーザーやLED、CRTを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。従って電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。これまで電子写真方式の感光体としては無機系の光導電性物質、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、シリコンなどが知られており、広く研究され、かつ実用化されている。これらの無機物質は多くの長所を持っているのと同時に、種々の欠点をも有している。例えばセレンには製造条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化しやすいという欠点があり、硫化カドミウムや酸化亜鉛は耐湿性、

耐久性に難がある。シリコンについては帯電性の不足や製造上の困難さが指摘されている。更に、セレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】

これに対し、有機系の光導電性物質は成膜性がよく、可撓性も優れていて、軽量であり、透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易であるなどの利点を有していることから、次第にその実用化が注目を浴びている。

【0004】

ところで、電子写真技術に於て使用される感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1) 暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2) 得られた帯電電荷の暗所での漏洩(暗減衰)が少ないこと、(3) 光の照射によって帯電電荷の散逸(光減衰)が速やかであること、(4) 光照射後の残留電荷が少ないことなどである。

10

【0005】

しかしながら、今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性ポリマーに関して多くの研究がなされてきたが、これらは必ずしも皮膜性、可撓性、接着性が十分でなく、また上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいえない。

【0006】

一方、有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる結着剤などを選択することにより、皮膜性や接着性、可撓性など機械的強度に優れた感光体を得ることができ得るものの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見出すことは困難である。

20

【0007】

このような点を改良するために電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質に分担させ、より高感度の特性を有する有機感光体が開発されている。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作製し得ることから多くの研究が進められてきた。

【0008】

このうち、電荷発生機能を担当する物質としては、フタロシアニン顔料、スクエアリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料等の多種の物質が検討され、中でもアゾ顔料は多様な分子構造が可能であり、また、高い電荷発生効率が期待できることから広く研究され、実用化も進んでいる。しかしながら、このアゾ顔料においては、分子構造と電荷発生効率の関係はいまだに明らかになっていない。膨大な合成研究を積み重ねて、最適の構造を探索しているのが実情であるが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性などを十分に満足するものは、未だ得られていない。

30

【0009】

また、近年従来の白色光の代わりにレーザー光を光源として、高速、高画質、ノンインパクトを長所としたレーザービームプリンター等が、情報処理システムの進歩と相まって広く普及するに至り、その要求に耐えうる材料の開発が要望されている。特に近年コンパクトディスク、光ディスク等への応用が増大し技術進歩が著しい半導体レーザーは、コンパクトでかつ信頼性の高い光源材料としてプリンター分野でも積極的に応用されてきた。この場合、該光源の波長は780nm前後であることから、780nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する感光体が適しており、その開発が強く望まれている。その中で、特に近赤外領域に光吸収を有するフタロシアニンを使用した感光体の開発が盛んに行われているが、未だ十分満足するものは得られていない。

40

【0010】

一方、電荷輸送機能を担当する物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。正孔輸送物質としてはヒドラゾン化合物やスチリル化合物など、電子輸送性物質としては2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、ジフェノキノン誘導体など多種の物質が検討され、実用化も進んでいるが、こちらも膨大な合成研究を積み重ねて最適の構造を探索しているのが実情である。事実、これまでに多くの改良がなされてきたが、先に掲げた感光体として

50

求められている基本的な性質や高い耐久性などを十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0011】

また、電子写真感光体の実用化に当たっては、感光体の繰り返し安定性も無視できない要件となる。感光体を繰り返し使用することで、帯電電位の低下や、感度の低下、残留電位の上昇など、画像の欠陥（地肌かぶり、黒ボチ、画像欠損など）を招くさまざまな現象が出てくる。これらを抑制することを目的として、感光層に添加する物質も種々検討されているが、電荷発生物質、電荷輸送物質の種類や組み合わせによりその効果が異なり、実用に耐えうる構成を探索するのは難しい状況である。

【0012】

以上述べたように電子写真感光体の作製には種々の改良が成されてきたが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や高い耐久性などを十分に満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、帯電電位が高く高感度で、繰り返し使用しても諸特性が変化せず安定した性能を発揮できる電子写真感光体を提供することである。

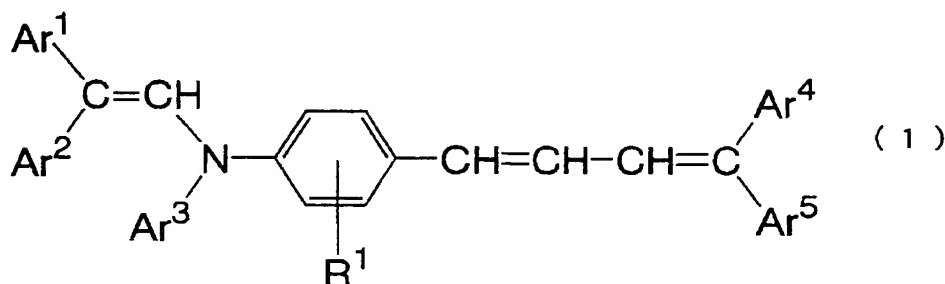
【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく研究を行った結果、特願2001-394698号に記載されている特定の構造を有する化合物とハイドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせることで、極めて良好な感度、耐久性を有する感光体を得られることを見出し、本発明に至った。ここで特定の構造を有する化合物とは下記一般式(1)で示される化合物である。

【0015】

【化2】



【0016】

一般式(1)において、R¹は水素原子、アルキル基もしくはハロゲン原子を示す。Ar¹～Ar⁵はそれぞれ置換基を有していてもよいアリール基もしくは複素環基を示す。

【0017】

【発明の実施の形態】

一般式(1)において、R¹の具体例としては水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を挙げることができる。

【0018】

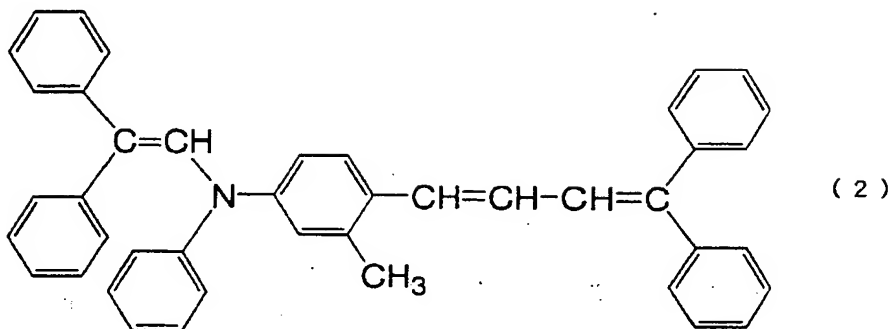
また、Ar¹～Ar⁵の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基、チエニル基、フリル基等の複素環基を挙げることができる。また、Ar¹～Ar⁵は置換基を有していても良く、その具体例としては上述のアルキル基、ハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロシキ基等のアルコキシ基を挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

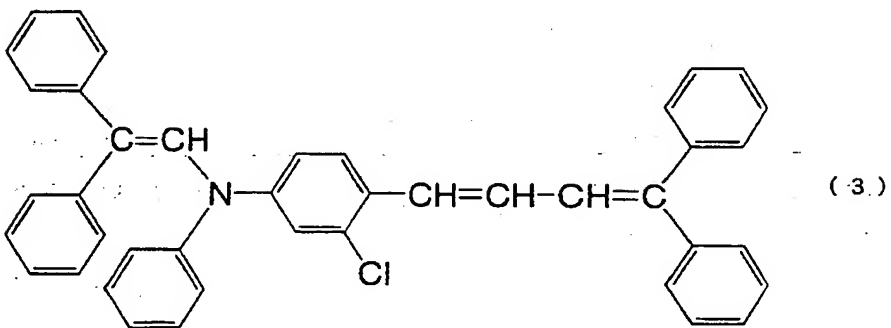
本発明にかかわる一般式 (1) で示される化合物の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 0 】

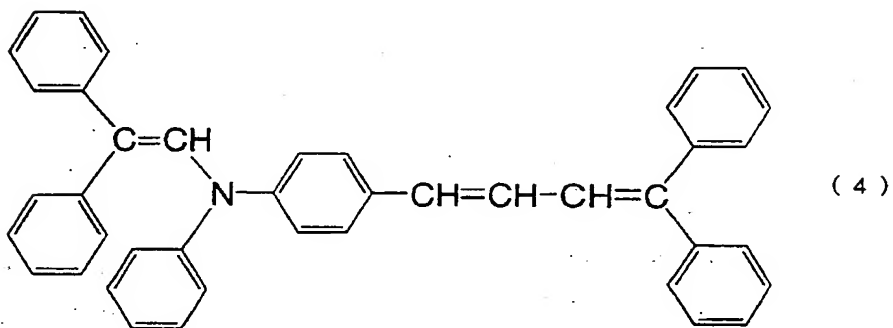
【 化 3 】



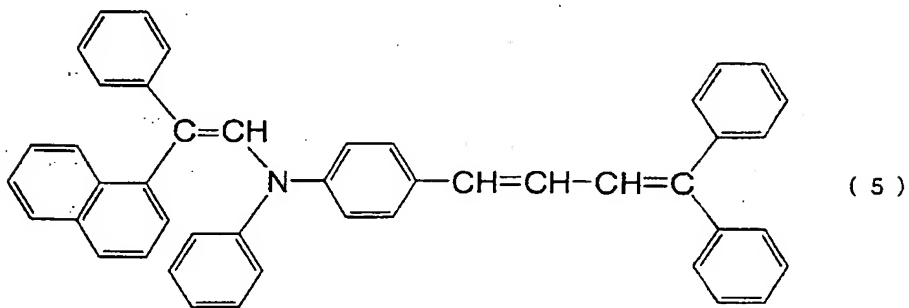
10



20



30

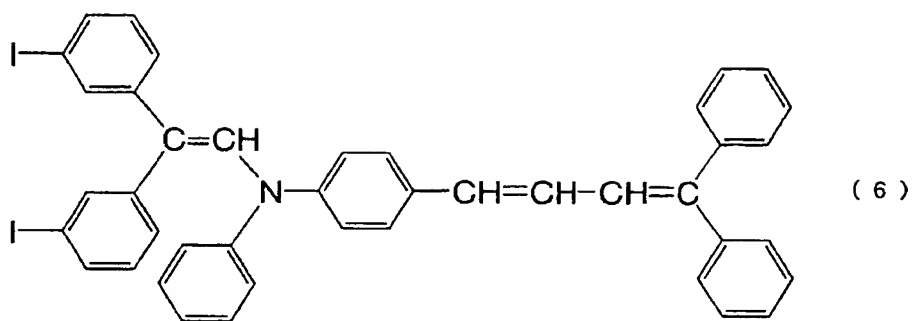


40

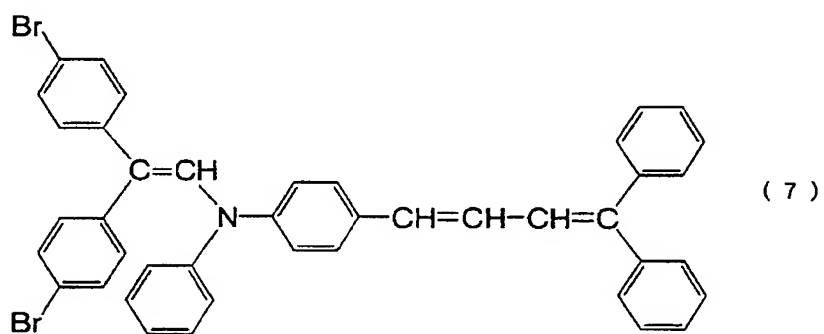
【 0 0 2 1 】

50

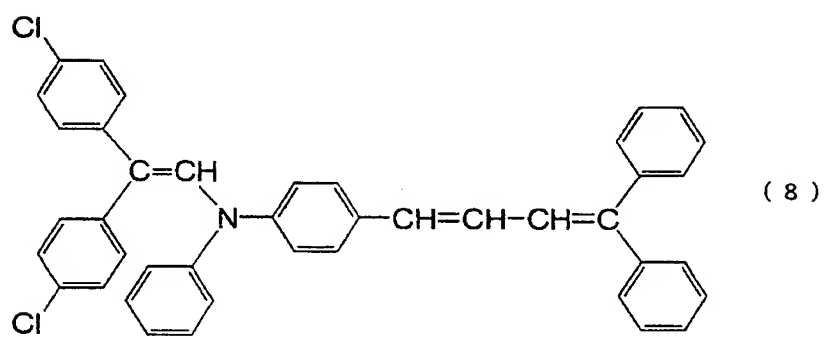
【化 4】



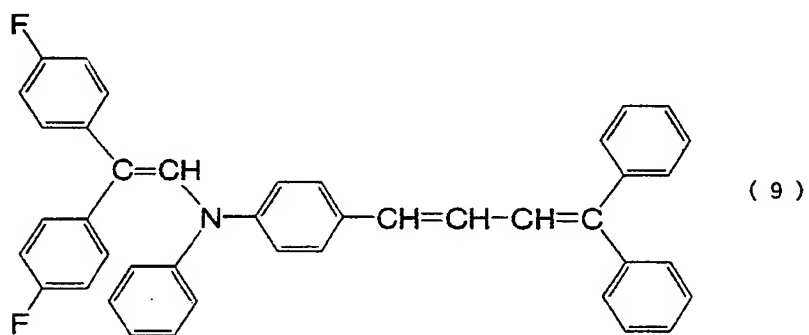
10



20



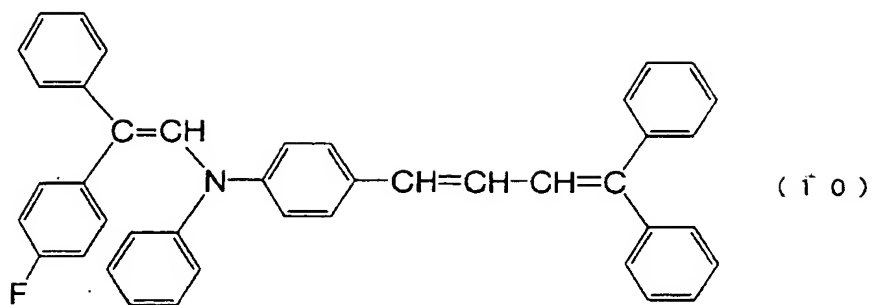
30



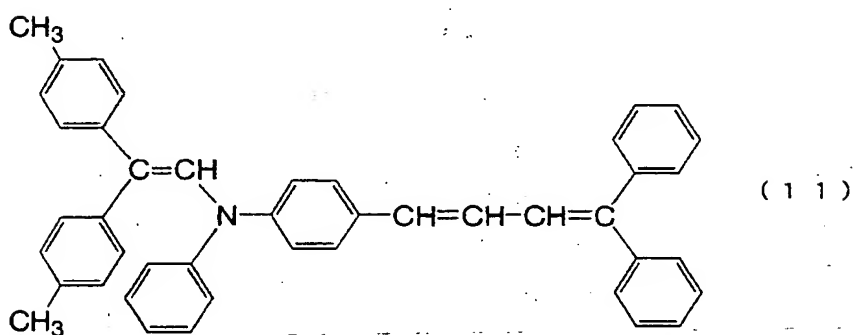
40

【 0 0 2 2 】

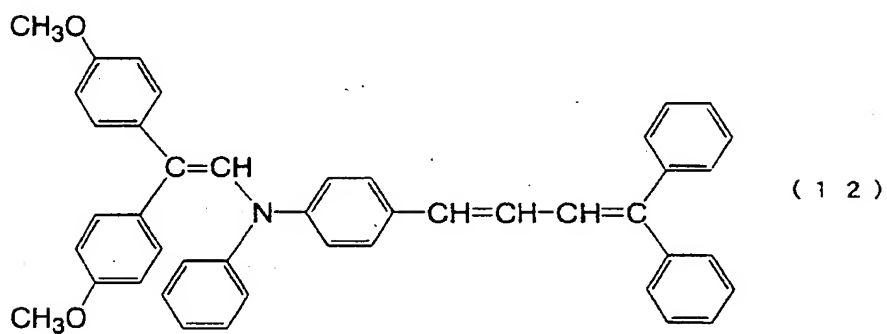
【化 5】



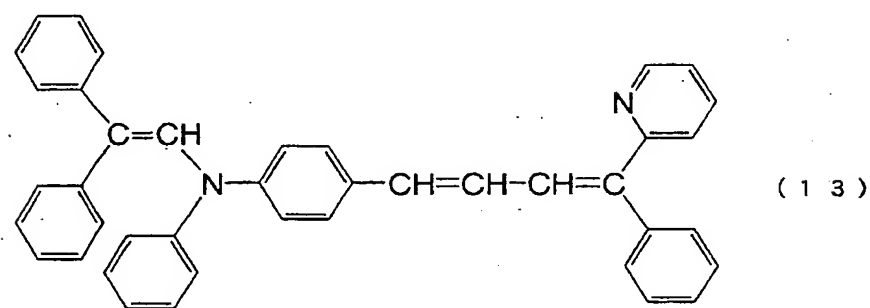
10



20



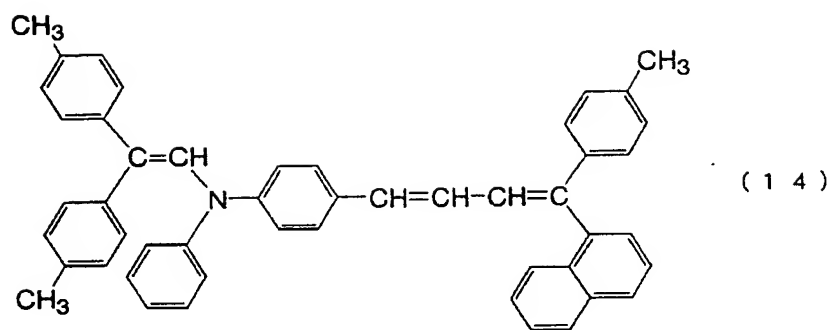
30



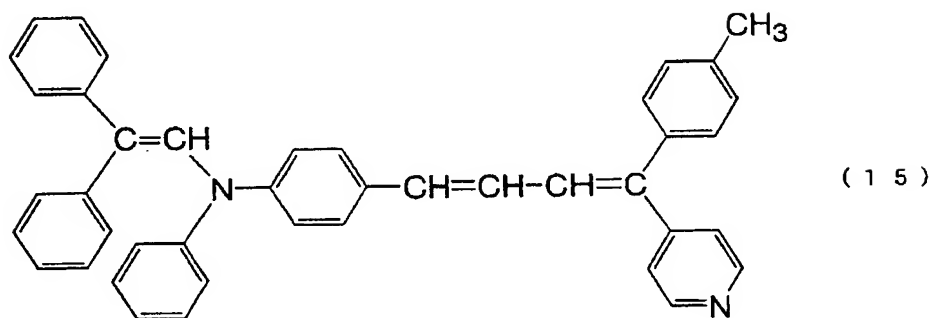
40

【 0 0 2 3 】

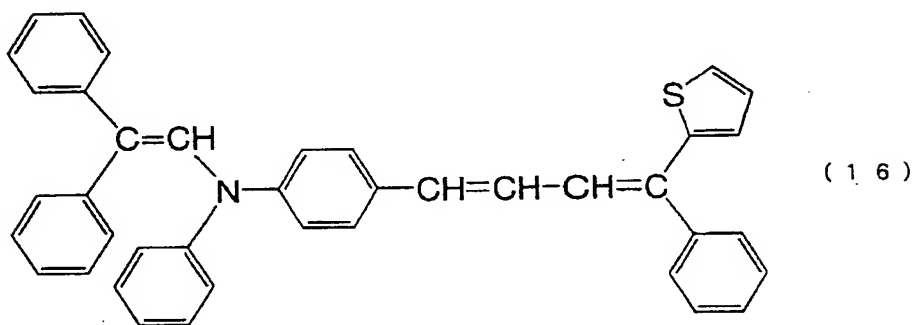
【 化 6 】



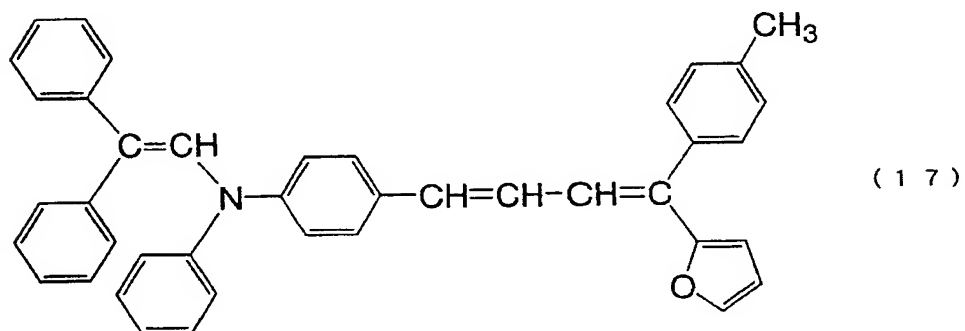
10



20



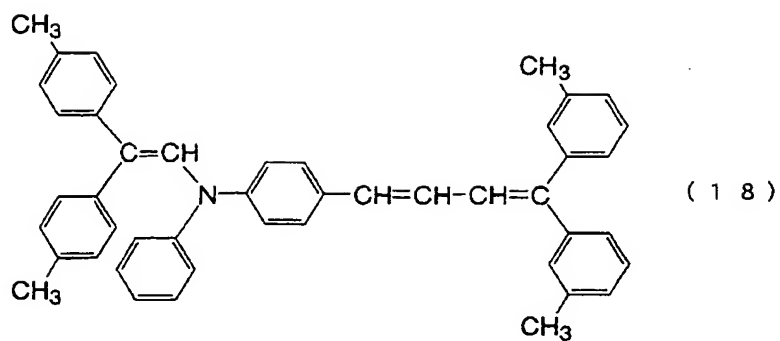
30



40

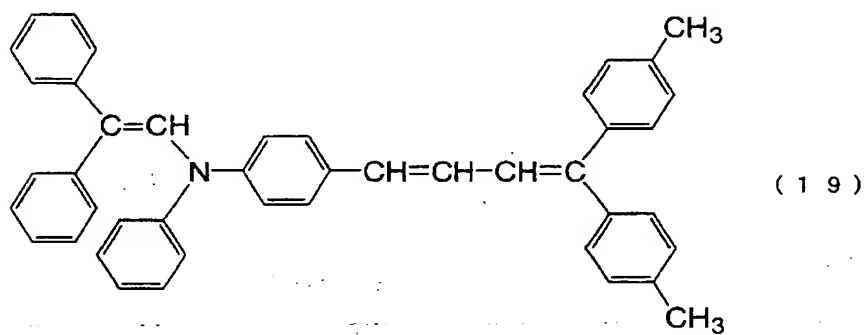
【 0 0 2 4 】

【 化 7 】



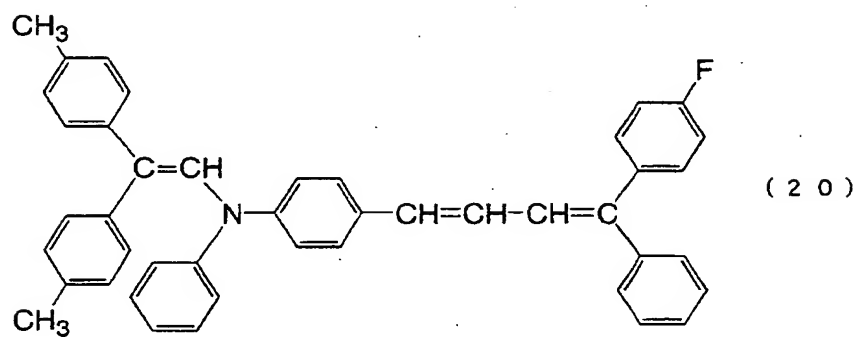
(18)

10



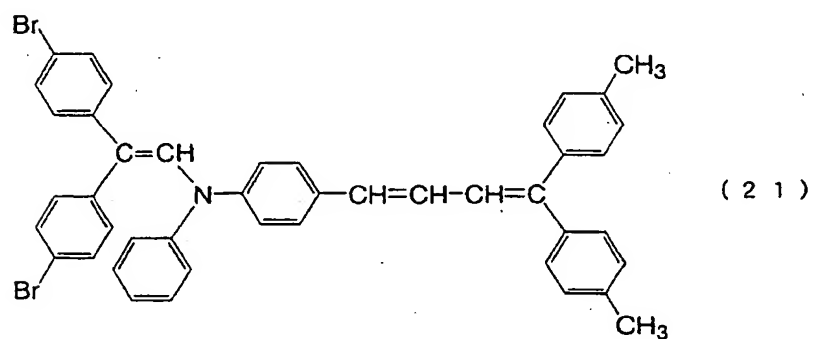
(19)

20



(20)

30

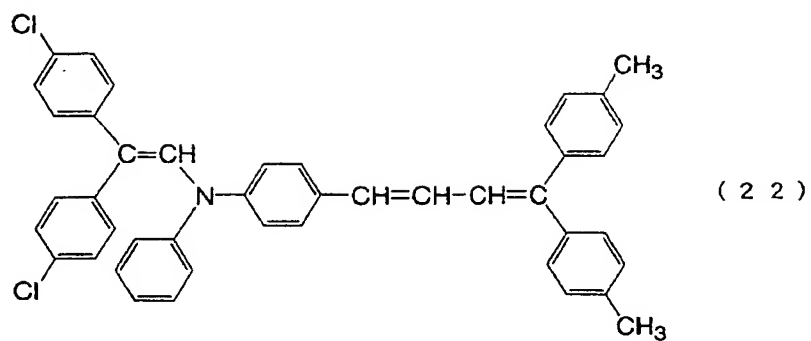


(21)

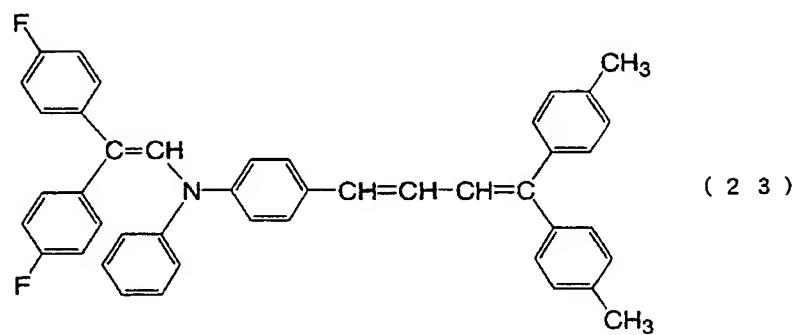
40

【0025】

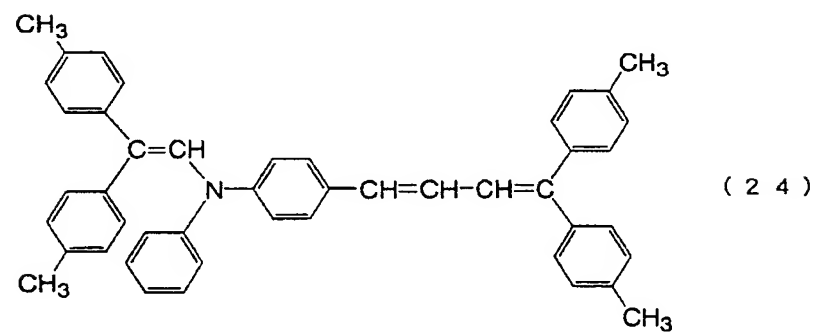
【化8】



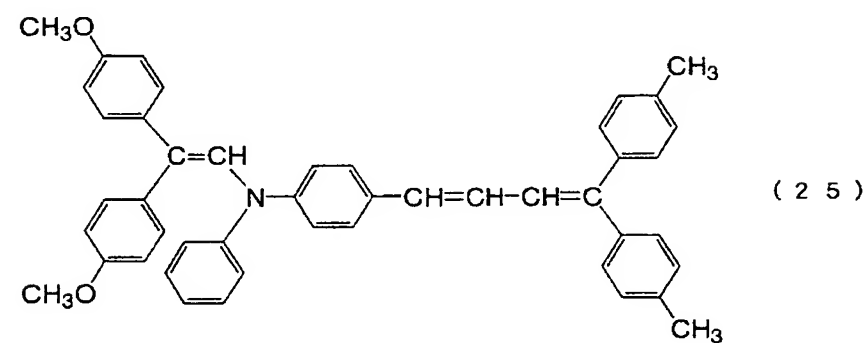
10



20



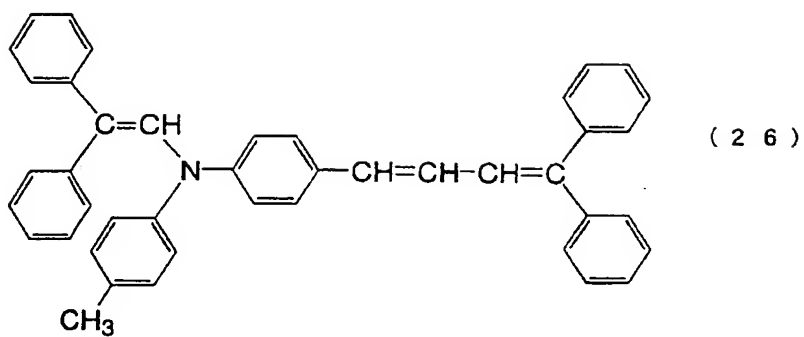
30



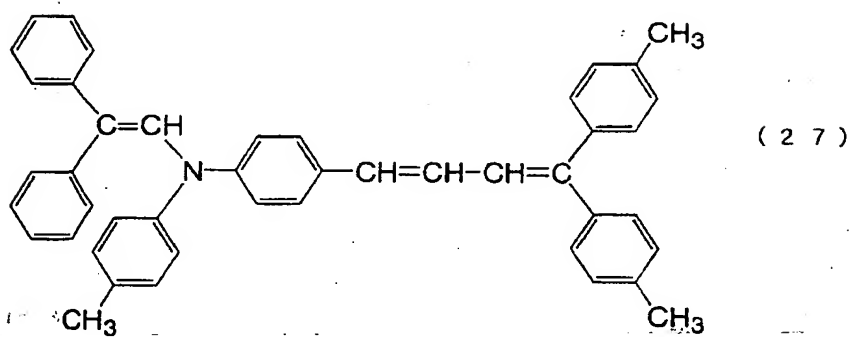
40

【 0 0 2 6 】

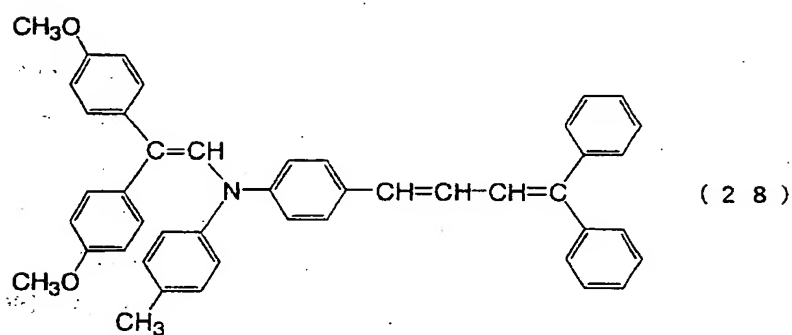
【 化 9 】



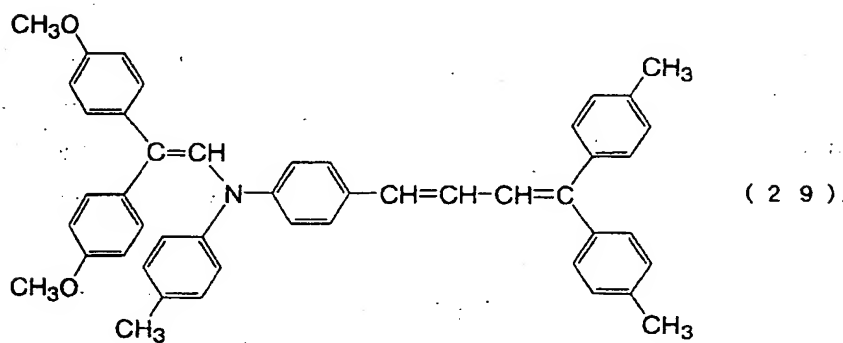
10



20



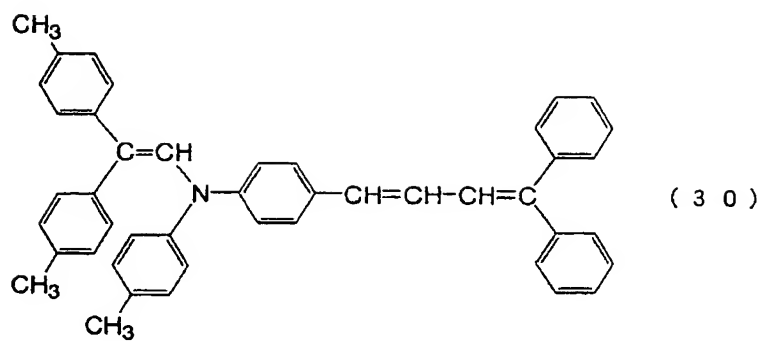
30



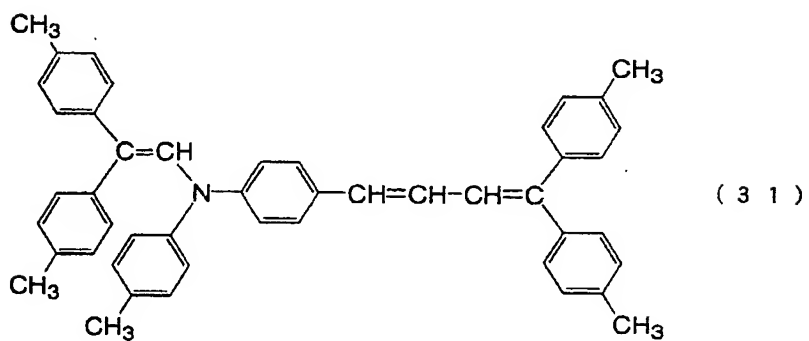
40

【 0 0 2 7 】

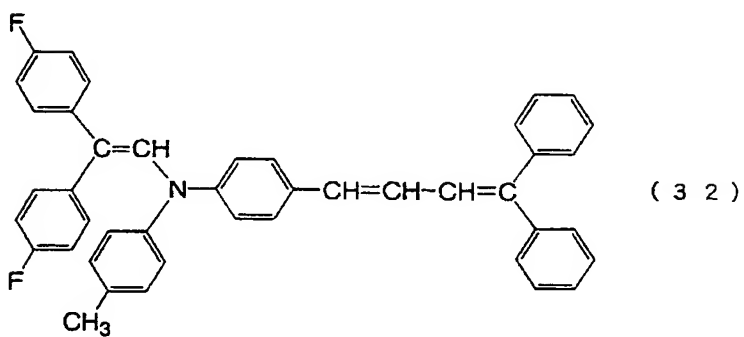
【 化 1 0 】



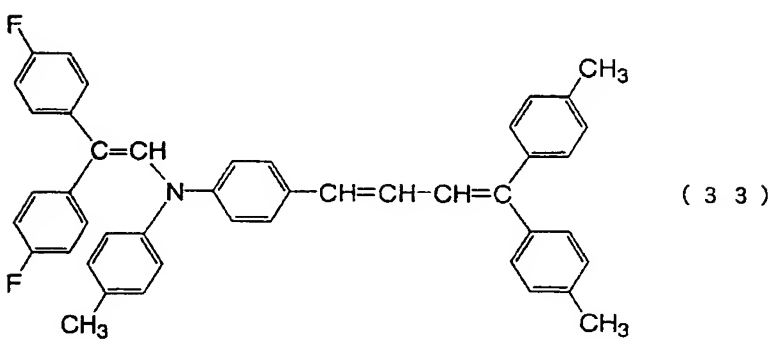
10



20



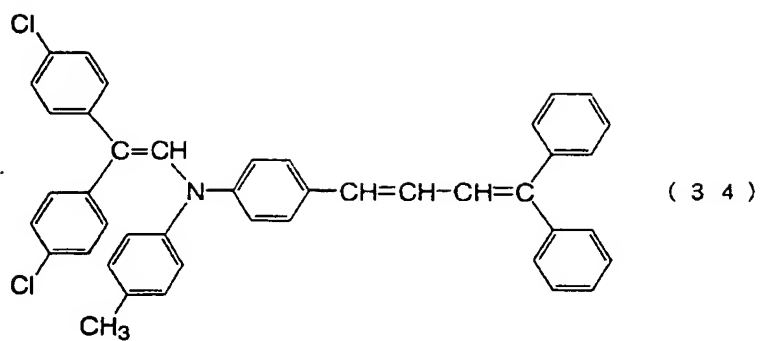
30



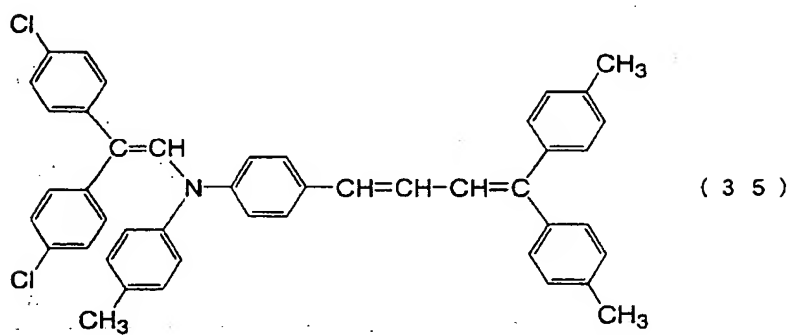
40

【 0 0 2 8 】

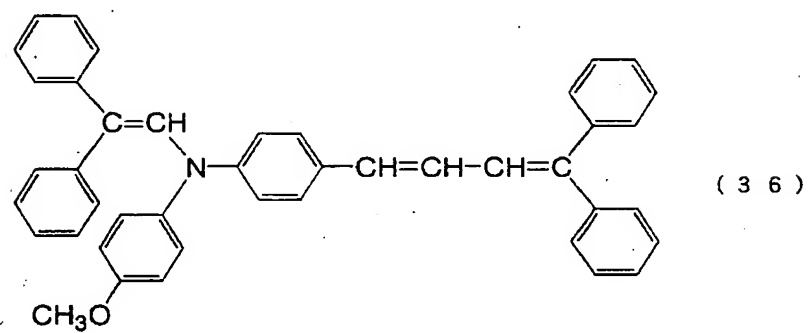
【 化 1 1 】



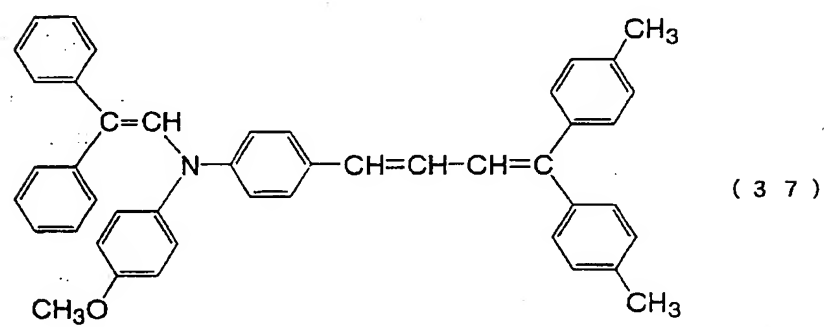
10



20



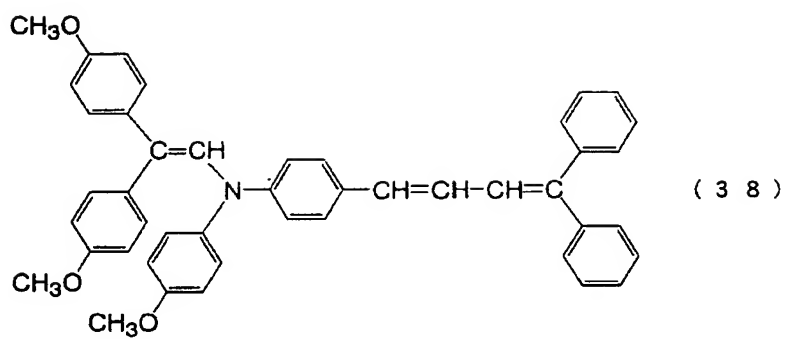
30



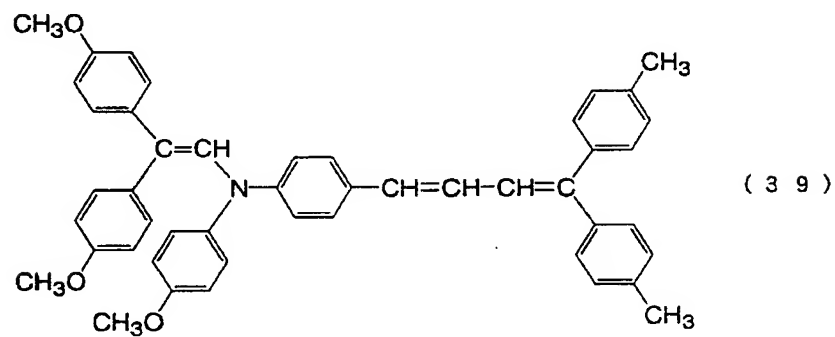
40

【 0 0 2 9 】

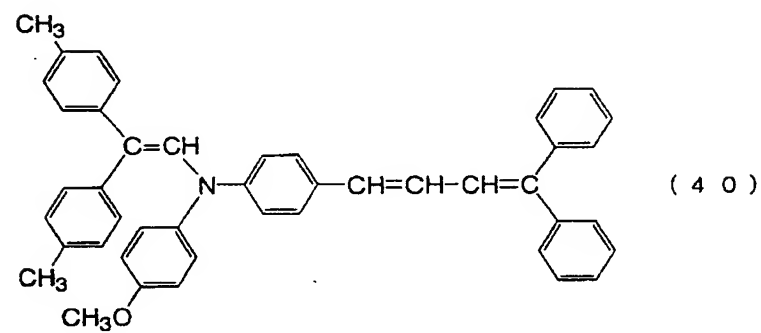
【 化 1 2 】



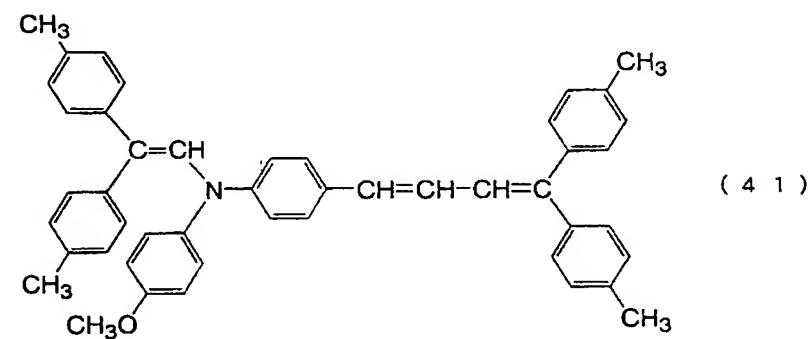
10



20



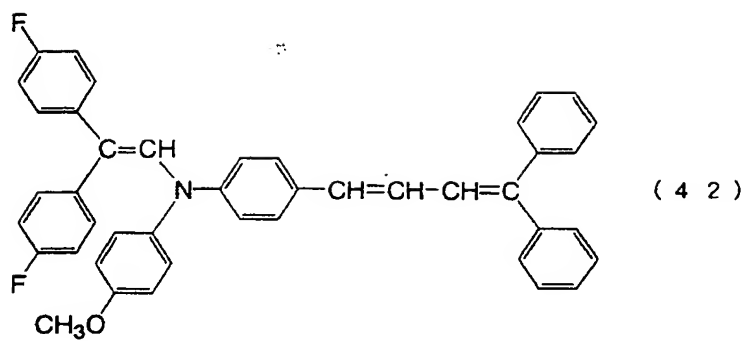
30



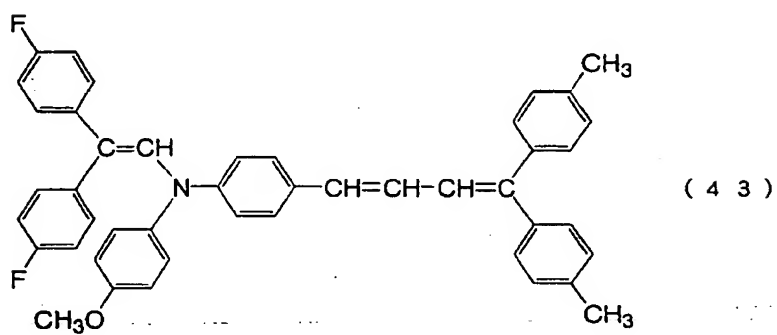
40

【 0 0 3 0 】

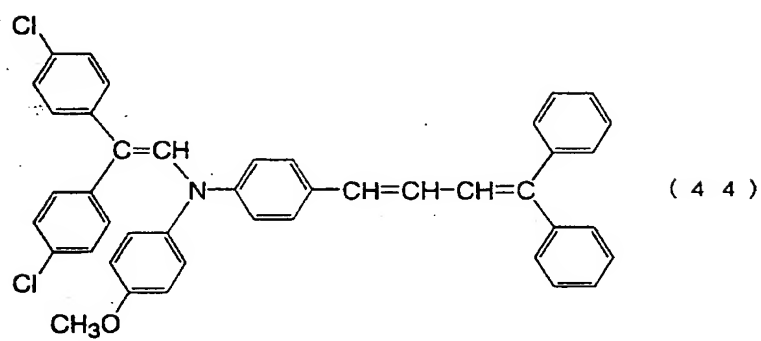
【 化 1 3 】



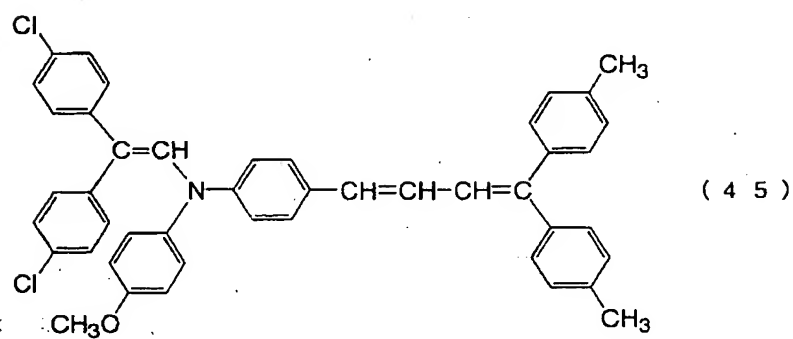
10



20



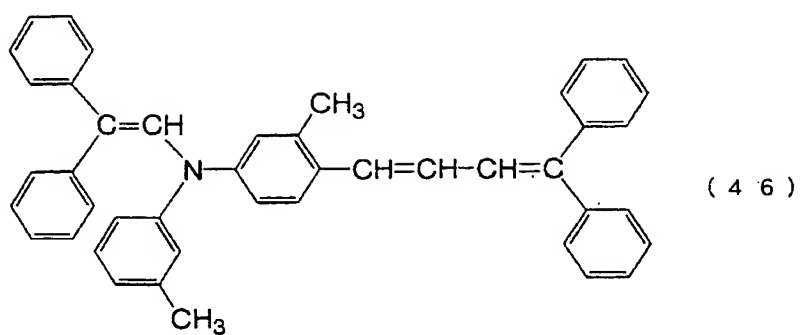
30



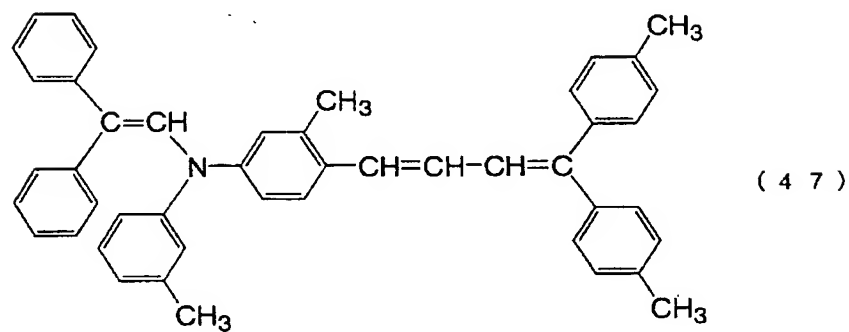
40

【 0 0 3 1 】

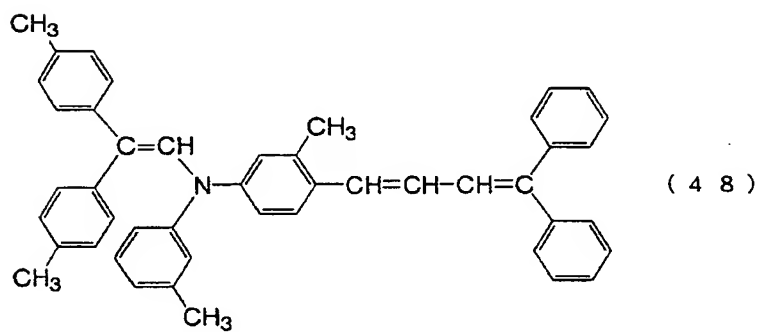
【 化 1 4 】



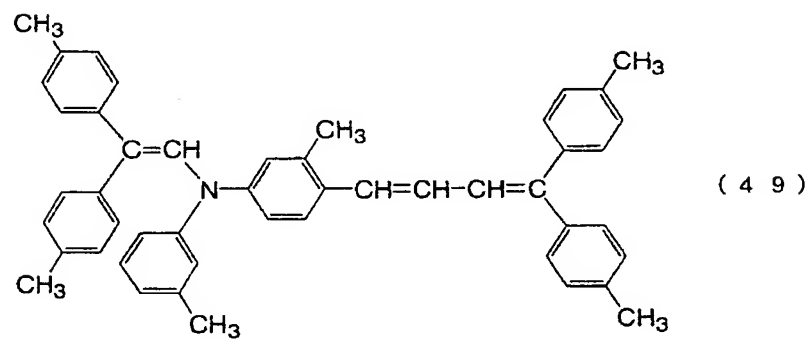
10



20



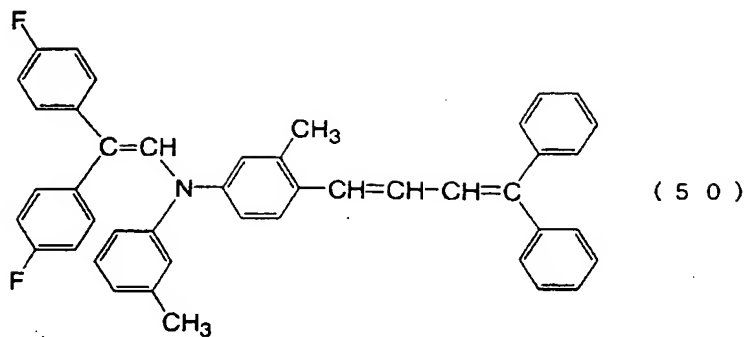
30



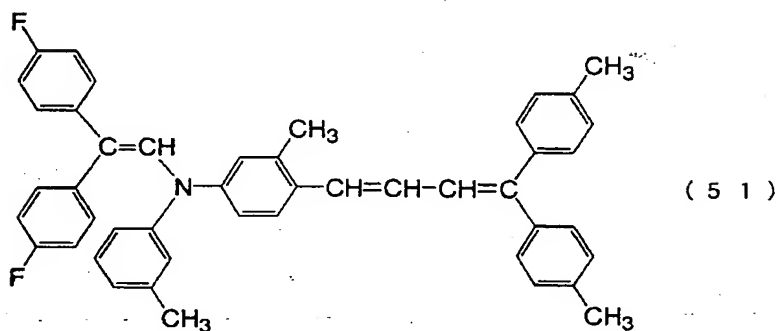
40

【 0 0 3 2 】

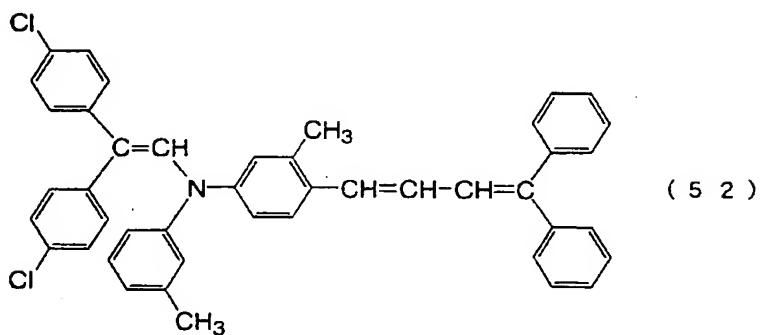
【 化 1 5 】



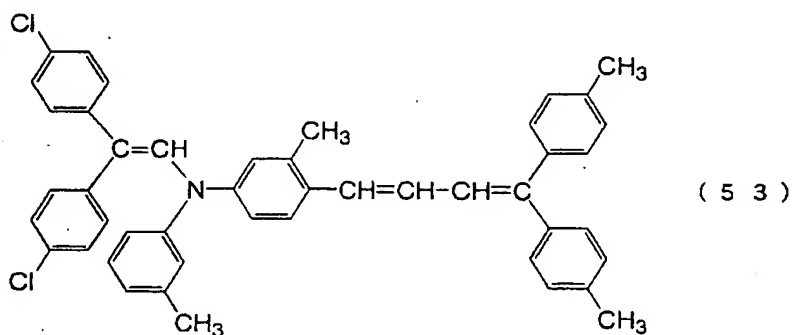
10



20



30



40

【 0 0 3 3 】

本発明にかかわる一般式(1)で示される化合物は、既に提案した特願2001-394698号に記載されている方法で製造することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明で用いられるハイドロキノン化合物の具体例としては、ハイドロキノン、メチルハ

50

イドロキノン、2, 3-ジメチルハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、2, 5-ジアミルハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、クロロハイドロキノン、2, 5-ジオクチルハイドロキノン、2-tert-ブチル-5-メチルハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、2-メチル-5-クロロハイドロキノン、1, 4-ナフタレンジオール、5, 10-アントラセンジオール等が挙げられる。

【0035】

本発明で用いられるヒンダードフェノール化合物の具体例としては、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサレンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール等が挙げられる。市販品の例としては、住友化学製のスミライザーBHT、BBM-S等が挙げられる。

【0036】

本発明で用いられるヒンダードアミン化合物の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジリエタノールの重合体等が挙げられる。市販品の例としては、チバガイギー製のチヌビン144、622LD、765、770等が挙げられる。

【0037】

本発明で用いられるトコフェロール化合物の具体例としては、一般に知られる α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール等の他、酢酸トコフェロール、コハク酸トコフェロール、コハク酸トコフェロールのカルシウム塩等、各種誘導体も用いることができる。

【0038】

本発明で用いられるリン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジ-ホスホナイト等が挙げられる。市販品の例としては、旭電化製のアデカスタブ2112、PEP-36等が挙げられる。

【0039】

さらに、前記ハイドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤を2種以上併用するとさらに効果をあげることができる。

【0040】

本発明の電子写真感光体は、前記一般式(1)で示される化合物、電荷発生物質、及びハイドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる少なくとも一種を含有することにより得られる。電荷発生物質としてはセレン、カドミウム等の金属や、ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミド等のペリレン化合物、アントラキノン誘導体、アンスアンスロン誘導体、ジベンズピレンキノン誘導体、ピラントロン誘導体、ピオラントロン誘導体等のアントラキノ

10

20

30

40

50

ン顔料または多環キノン顔料、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、金属ナフタロシアニン、無金属ナフタロシアニン等のナフタロシアニン化合物、ポルフィリン顔料、キナクリドン顔料、シアニン色素、アズレニウム色素等、また、アゾ化合物も用いられる。この中でも、ビスアゾ化合物、トリスアゾ化合物、フタロシアニン化合物を用いたものは、キャリア発生効率が高く、高感度の感光体を提供するため好ましい。

【0041】

感光体の形態としては種々のものがあるが、そのいずれにも用いることができる。例えば、導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質、フィルム形成性結着剤樹脂からなる感光層を設けた単層型感光体、導電性支持体上に電荷発生物質と結着剤樹脂からなる電荷発生層と、電荷輸送物質と結着剤樹脂からなる電荷輸送層を設けた積層型の感光体が挙げられる。電荷発生層と電荷輸送層はどちらが上層となっても構わない。また、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に下引き層を、感光体表面にオーバーコート層を、積層型感光体の場合は電荷発生層と電荷輸送層との間に中間層を設けることもできる。本発明の化合物を用いて感光体を作製する支持体としては金属製ドラム、金属板、導電性加工を施した紙、プラスチックフィルムのシート状、ドラム状あるいはベルト状の支持体等が使用される。

【0042】

それらの支持体上へ感光層を形成するために用いるフィルム形成性結着剤樹脂としては利用分野に応じて種々のものが挙げられる。例えば複写用感光体の用途ではポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ・クロトン酸共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアリレート樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂等は感光体としての電位特性に優れている。また、これらの樹脂は、単独あるいは共重合体として1種または2種以上を混合して用いることができる。これら結着剤樹脂の電荷輸送物質に対して加える量は、20～1000質量%が好ましく、50～500質量%がより好ましい。

【0043】

積層型感光体の場合、電荷発生層に含有されるこれらの樹脂は、電荷発生物質に対して10～500質量%が好ましく、50～150質量%がより好ましい。樹脂の比率が高くなりすぎると電荷発生効率が低下し、また樹脂の比率が低くなりすぎると成膜性に問題が生じる。また、電荷輸送層に含有されるこれらの樹脂は、電荷輸送物質に対して20～1000質量%が好ましく、50～500質量%がより好ましい。樹脂の比率が高すぎると感度が低下し、また、樹脂の比率が低くなりすぎると繰り返し特性の悪化や塗膜の欠損を招くおそれがある。

【0044】

これらの樹脂の中には、引っ張り、曲げ、圧縮等の機械的強度に弱いものがある。この性質を改良するために、可塑性を与える物質を加えることができる。具体的には、フタル酸エステル（例えばDOP、DBP等）、リン酸エステル（例えばTCP、TOP等）、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、ニトリルゴム、塩素化炭化水素等が挙げられる。これらの物質は、必要以上に添加すると電子写真特性の悪影響を及ぼすので、その割合は結着剤樹脂に対し20%以下が好ましい。

【0045】

積層型感光体の場合、本発明に用いられるハイドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤は電荷発生層、電荷輸送層のどちらに含有されていても構わない。一般式(1)で示される化合物と共に電荷輸送層に含有された場合は残留電位の上昇を抑制する効果が高く、また、電荷発生物質と共に電荷発生層に含有された場合は帯電電位の悪化を抑制する効果がみられる。

【0046】

その他、感光体中への添加物としてカール防止剤等、塗工性の改良のためレベリング剤等を必要に応じて添加することができる。

【0047】

一般式(1)で示される化合物は更に他の電荷輸送物質と組み合わせて用いることができる。電荷輸送物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。前者の例としては、例えば特公昭34-5466号公報等々に示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報等々に示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報等々に示されているピラゾリン類、特公昭55-42380号公報等々に示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報等々に示されているオキサジアゾール類等をあげることができる。一方、電子輸送物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシドなどがある。これらの電荷輸送物質は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

10

【0048】

また、一般式(1)で示される化合物と電荷移動錯体を形成し、更に増感効果を増大させる増感剤としてある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。この電子吸引性化合物としては例えば、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン、1-ニトロアントラキノン、1-クロロ-5-ニトロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、フェナントレンキノン等のキノン類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テレフタルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルフタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等を挙げることができる。

20

【0049】

電荷発生物質及び電荷輸送物質は、感光体の形態に応じて種々の添加物質と共に適当な溶剤中に溶解または分散し、その塗布液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造することができる。

30

【0050】

塗布溶剤としてはクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレンジグリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、蟻酸メチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤及びアルコール系溶剤等を挙げることができる。これらの溶剤は単独または2種以上の混合溶剤として使用することができる。

40

【0051】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0052】

実施例1

50

ポリビニルブチラール樹脂（積水化学製；BM-1）1.0 gを1, 3-ジオキソラン100 gに溶解させ、それに電荷発生物質としてチタニルオキシフタロシアニン（山陽色素製；T-22S）1.5 gを混合し、レッドデビル社製のペイントコンディショナー装置により直径1 mmの低アルカリガラスビーズと共に4時間分散した。こうして得た分散液を、アプリーケーターにて金属アルミニウム薄板（JIS規格 #1050）上に塗布して乾燥し、膜厚約0.2 μ mの電荷発生層を形成した。次に、例示化合物（19）10 g、ポリカーボネート（帝人化成製；パンライトK-1300）10 g、tert-ブチルヒドロキノン0.2 gをテトラヒドロフラン200 gに溶解させ、この溶液をアプリーケーターにて前記電荷発生層上に塗布して乾燥し、膜厚約20 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0053】

この様にして作製した積層型感光体について、静電記録試験装置（川口電機製；EPA-8200）を用いて電子写真特性の評価を行った。

測定条件：印加電圧-6 kV、スタティックNo. 3（ターンテーブルの回転スピードモード：10 m/min）。その結果、帯電電位（ V_o ）が-800 V、残留電位（ V_r ）が-5 V、半減露光量（ $E_{1/2}$ ）が0.8 ルックス・秒と高感度の値を示した。

【0054】

更に同装置を用いて、帯電-除電（除電光：白色光で400 ルックス×1秒照射）を1サイクルとする繰り返し使用に対する特性評価を行った。5000回での繰り返しによる帯電電位及び残留電位の変化を求めたところ、1回目の帯電電位（ V_o ）-800 V、残留電位（ V_r ）-5 Vに対し、5000回目の帯電電位（ V_o ）は-795 V、残留電位（ V_r ）は-9 Vであり、繰り返しによる電位の変化がなく安定した特性を示した。また、1回目の半減露光量（ $E_{1/2}$ ）0.8 ルックス・秒に対して5000回目の半減露光量（ $E_{1/2}$ ）は0.8 ルックス・秒と変化がなく、優れた特性を示した。

【0055】

実施例2～31

実施例1の電荷輸送物質である例示化合物（19）、添加剤であるtert-ブチルヒドロキシノンの代わりに、それぞれ表1、表2に示す電荷輸送物質、添加剤を用いた他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表3、表4に示す。

【0056】

【表1】

実施例	電荷輸送物質	添加剤
2, 23	(26)	tert-ブチルヒドロキノン
3, 24	(30)	tert-ブチルヒドロキノン
4, 25	(19)	メチルヒドロキノン
5, 26	(11)	メチルヒドロキノン
6, 27	(19)	スミライザーBHT (住友化学)
7, 28	(26)	スミライザーBHT (住友化学)
8, 29	(19)	スミライザーBBM-S (住友化学)
9, 30	(24)	スミライザーBBM-S (住友化学)
10, 31	(19)	チヌビン622LD (チバガイギー)
11, 32	(30)	チヌビン622LD (チバガイギー)

10

20

30

【0057】

【表2】

実施例	電荷輸送物質	添加剤
12, 33	(19)	チヌビン770 (チバガイギー)
13, 34	(26)	チヌビン770 (チバガイギー)
14, 35	(19)	α -トコフェロール
15, 36	(30)	α -トコフェロール
16, 37	(19)	γ -トコフェロール
17, 38	(26)	γ -トコフェロール
18, 39	(19)	アデカスタブ2112 (旭電化)
19, 40	(30)	アデカスタブ2112 (旭電化)
20, 41	(19)	アデカスタブPEP-36 (旭電化)
21, 42	(26)	アデカスタブPEP-36 (旭電化)

10

20

30

【0058】

【表3】

実施例	1回目			5000回目		
	V _o (V)	V _r (V)	E1/2*	V _o (V)	V _r (V)	E1/2*
2	-795	-10	0.8	-785	-17	0.8
3	-790	-12	0.9	-775	-18	0.9
4	-795	-8	0.8	-790	-13	0.8
5	-795	-13	0.9	-780	-19	0.9
6	-800	-10	0.8	-790	-15	0.8
7	-805	-12	0.9	-785	-18	0.9
8	-795	-11	0.8	-785	-16	0.8
9	-790	-14	0.9	-775	-23	0.9
10	-785	-10	0.8	-780	-14	0.8
11	-790	-14	0.9	-780	-22	0.9

* : (ルクス・秒)

【 0 0 5 9 】

【 表 4 】

10

20

30

40

実施例	1回目			5000回目		
	V _o (V)	V _r (V)	E1/2*	V _o (V)	V _r (V)	E1/2*
12	-805	-10	0.8	-795	-16	0.8
13	-795	-15	0.9	-775	-24	0.9
14	-795	-4	0.8	-790	-8	0.8
15	-800	-10	0.8	-780	-17	0.8
16	-810	-7	0.8	-800	-13	0.8
17	-805	-13	0.8	-790	-20	0.8
18	-795	-11	0.8	-785	-16	0.8
19	-790	-16	0.9	-775	-25	0.9
20	-795	-10	0.8	-785	-15	0.8
21	-800	-17	0.9	-785	-24	0.9

* : (ルクス・秒)

【0060】

実施例22

無金属フタロシアニン（東洋インキ製造製；TPA-891）1gとテトラヒドロフラン40gを、レッドデビル社製のペイントコンディショナー装置により直径1mmの低アルカリガラスビーズと共に4時間分散処理した。こうして得た分散液に、例示化合物（19）2.5g、ポリカーボネート樹脂（PCZ-200；三菱瓦斯化学製）10g、tert-ブチルハイドロキノン0.05g、テトラヒドロフラン60gを加え、さらにペイントコンディショナー装置で30分間分散処理を行った後、アブリケーターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布して乾燥し、膜厚約15μmの感光体を形成した。この感光体の電子写真特性を、実施例1と同様にして評価した。ただし、印加電圧のみ+5kVに変更した。その結果、1回目の帯電電位（V_o）+400V、残留電位（V_r）+6V、半減露光量（E1/2）1.3ルクス・秒、5000回繰り返し後の帯電電位（V_o）+39

10

20

30

40

50

5 V、残留電位 (V_r) + 9 V、半減露光量 ($E_{1/2}$) 1.3 ルックス・秒と、高感度でしかも変化の少ない、優れた特性を示した。

【0061】

実施例 23～42

実施例 22 の電荷輸送物質である例示化合物 (19)、添加剤である *tert*-ブチルハイドロキノンの代わりに、それぞれ表 1、表 2 に示す電荷輸送物質、添加剤を用いた他は、実施例 22 と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表 5、表 6 に示す。

【0062】

【表 5】

実施例	1回目			5000回目		
	V_o (V)	V_r (V)	$E_{1/2}$ *	V_o (V)	V_r (V)	$E_{1/2}$ *
23	+400	+13	1.4	+390	+18	1.4
24	+395	+14	1.4	+380	+21	1.4
25	+405	+10	1.3	+395	+16	1.3
26	+395	+16	1.4	+380	+23	1.4
27	+395	+11	1.3	+390	+17	1.3
28	+400	+16	1.4	+380	+25	1.4
29	+410	+10	1.3	+400	+14	1.3
30	+400	+17	1.4	+385	+26	1.4
31	+395	+9	1.3	+390	+14	1.3
32	+390	+15	1.4	+375	+24	1.4

* : (ルックス・秒)

【0063】

【表 6】

実施例	1回目			5000回目		
	V _o (V)	V _r (V)	E _{1/2} *	V _o (V)	V _r (V)	E _{1/2} *
33	+395	+11	1.4	+390	+16	1.4
34	+400	+14	1.4	+390	+22	1.4
35	+395	+5	1.3	+390	+8	1.3
36	+405	+10	1.3	+390	+14	1.3
37	+410	+8	1.3	+400	+14	1.3
38	+395	+13	1.4	+380	+20	1.4
39	+395	+12	1.3	+385	+18	1.3
40	+385	+14	1.4	+365	+23	1.4
41	+385	+11	1.3	+375	+18	1.3
42	+390	+16	1.4	+375	+26	1.4

* : (ルクス・秒)

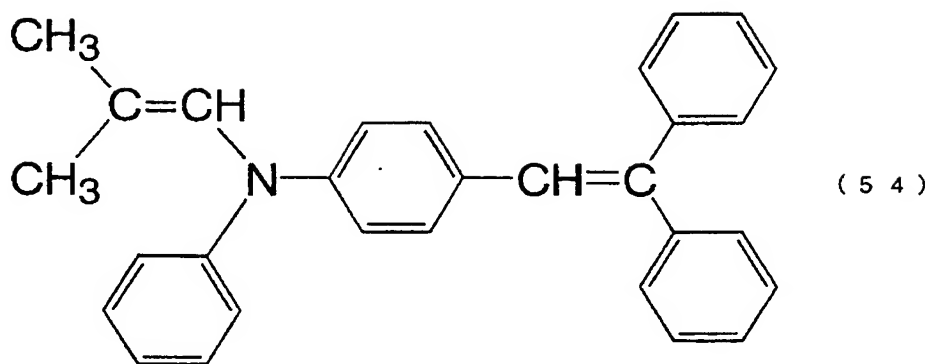
【0064】

比較例1

電荷輸送物質として例示化合物(19)の代わりに下記に示す比較化合物(54)を用いた他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は-760V、残留電位(V_r)は-68V、半減露光量(E_{1/2})は2.6ルクス・秒と感度が低く、また5000回目の帯電電位(V_o)は-625V、残留電位(V_r)は-142V、半減露光量(E_{1/2})が2.8ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の変化がみられた。

【0065】

【化16】



10

【0066】

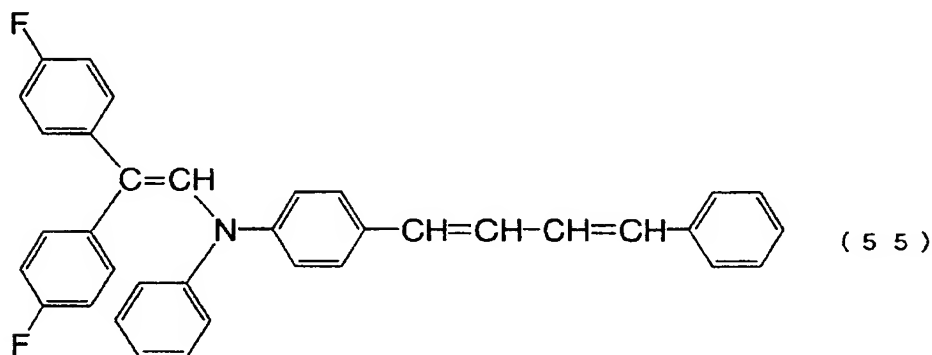
比較例 2

電荷輸送物質として例示化合物(19)の代わりに下記に示す比較化合物(55)を用いた他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は -735 V 、残留電位(V_r)は -33 V 、半減露光量($E_{1/2}$)は 1.4 ルックス・秒 と比較的良好な結果であったが、5000回目の帯電電位(V_o)は -415 V 、残留電位(V_r)は -112 V 、半減露光量($E_{1/2}$)が 1.5 ルックス・秒 であり、繰り返しによる大幅な電位の変化がみられた。

20

【0067】

【化17】



30

【0068】

比較例 3

添加剤としてtert-ブチルヒドロキノンの代わりにアデカスタブLA-32(旭電化)を用いた他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は -780 V 、残留電位(V_r)は -23 V 、半減露光量($E_{1/2}$)は 0.9 ルックス・秒 と比較的良好な結果であったが、5000回目の帯電電位(V_o)は -655 V 、残留電位(V_r)は -107 V 、半減露光量($E_{1/2}$)が 1.1 ルックス・秒 であり、繰り返しによる大幅な電位の変化がみられた。

40

【0069】

比較例 4

電荷輸送物質として例示化合物(19)の代わりに比較化合物(54)を用いた他は、実施例22と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は $+335\text{ V}$ 、残留電位(V_r)は $+72\text{ V}$ 、半減露光量($E_{1/2}$)は 3.4 ルックス・秒 と感度が低く、また5000回目の帯電電位(V_o)は $+230\text{ V}$ 、残留電位(V_r)は $+124\text{ V}$ 、半減露光量($E_{1/2}$) 3.7 ルックス・秒 であり、繰り返しに

50

よる大幅な電位の変化がみられた。

【0070】

比較例 5

電荷輸送物質として例示化合物(19)の代わりに比較化合物(55)を用いた他は、実施例22と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は+3.60V、残留電位(V_r)は+3.5V、半減露光量($E_{1/2}$)は1.6ルクス・秒と比較的良好な結果であったが、5000回目の帯電電位(V_o)は+2.15V、残留電位(V_r)は+1.03V、半減露光量($E_{1/2}$)が1.8ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の変化がみられた。

【0071】

比較例 6

添加剤としてtert-ブチルヒドロキノン¹⁰の代わりにアデカスタブLA-32(旭電化)を用いた他は、実施例22と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は+3.75V、残留電位(V_r)は+2.2V、半減露光量($E_{1/2}$)は1.4ルクス・秒と比較的良好な結果であったが、5000回目の帯電電位(V_o)は+2.35V、残留電位(V_r)は+1.16V、半減露光量($E_{1/2}$)が1.5ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の変化がみられた。

【0072】

これらの結果から、電荷輸送物質に一般式(1)で示される化合物を、添加剤にヒドロキノン化合物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、トコフェロール化合物、リン系酸化防止剤より選ばれる少なくとも一種の化合物を用いると高感度、高耐久性の電子写真感光体が得られることが判明した。²⁰

【0073】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明によれば、高感度で高耐久性を有する電子写真感光体を提供することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)